

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Obor: 3107 R001 Chemická technologie textilní

Zaměření: Chemická technologie textilní

Katedra textilní chemie

**FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA TEXTILIÍ S OBSAHEM
OXIDU TITANIČITÉHO**

**PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TEXTILES WITH
TITANIUM DIOXIDE**

Jana Militká

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Petr Exnar, CSc.

Rozsah práce

Počet stran textu: 57

Počet obrázků: 9

Počet grafů: 8

Počet příloh: 1

V Liberci dne: 1.1. 2007

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá testováním fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého jak v suspenzi, tak i na textilním nosiči. Je rozdělena na teoretickou, experimentální a výsledkovou část.

V teoretické části je popsána obecně fotoaktivita, oxid titaničitý a jeho využití v běžném životě.

V experimentální části jsou popsány použité metody, chemikálie a speciální metody určené pro testování fotokatalytické aktivity. Jsou zde popsány tři hlavní uspořádání pro testování fotokatalytického účinku. Pro testování byla vybrána na základě předchozích pokusů polyesterová tkanina. Testování proběhlo na modelovém barvivu Oranž 2.

Výsledková část diskutuje dosažené výsledky jednotlivých testování a zabývá se potvrzením fotokatalytického účinku vzorku AVO1 a jeho následnou fixací na textilní nosič.

ANNOTATION

This thesis deals with research of photocatalytic activity of textiles with titanium dioxide. This thesis is split in three main parts: theoretical, experimental and evaluation part.

The theoretical part describes the photocatalytic activity, titanium dioxide with it's current uses in normal life.

The Experimental part covers the self experiments. This part describes using experiments, chemicals and special methods of testing photocatalytic activity.

Polyester material and Orange 2 (as analyse- decomposited dye) was chosen for the testing.

The main theme of this project is to atestate photocatalytic activity of titanium dioxide. The results of the experiments are include in the evaluation part.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych touto cestou poděkovat panu Doc. Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. za odborné vedení při vypracovávání této práce, panu Ing. Petru Exnarovi, CSc. za cenné rady a připomínky ohledně teoretické i experimentální části této práce a panu Ing. Pavlu Hynčicovi z Českého technologického centra pro anorganické pigmenty a.s. za poskytnutí zkušebního vývojového vzorku TiO_2 . A také bych chtěla poděkovat své rodině za psychickou podporu po dobu celého studia.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená bakalářská práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním bakalářské práce v Univerzitní knihovně TUL.

V Liberci, dne 01. 01. 2007

.....
Jana Militká

PROHLÁŠENÍ K VYUŽITÍ VÝSLEDKŮ BP

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji bakalářskou práci plně vztahuje zákon č. 121/2000 o autorském právu, zejména § 60 (školské dílo) a § 35 (o pracovním využití díla k vnitřní potřebě školy).

Beru na vědomí, že TU v Liberci má právo na uzavření licenční smlouvy o využití mojí práce a prohlašuji, že souhlasím s případným využitím mojí práce (prodej, zapůjčení apod.)

Jsem si vědoma toho, že využití mojí bakalářské práce či poskytnutí licence k jejímu využití mohu jen se souhlasem TU v Liberci, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Beru na vědomí, že si mohu svou bakalářskou práci vyzvednout v Universitní knihovně TUL po uplynutí pěti let po obhajobě.

V Liberci, dne 01. 01. 2007

.....
Jana Militká

POUŽITÉ POJMY, VYSVĚTLIVKY

Fotokatalytická aktivita- Fotokatalytickou aktivitou je zde chápána schopnost vzorku rozkládat standardní barvivo Oranž 2 za přítomnosti UV záření.

Procento degradace barviva [PDB]- Vyjadřuje stupeň degradace barviva v procentech. O kolik procent se snížila absorbance testovaného barviva. Čím je toto procento větší, tím byla fotokatalýza úspěšnější. Výpočetní vzorec:

$$PDB = \frac{A_{(1)} - A_{(2)}}{A_{(1)}} * 100$$

A_1 Absorbance barviva Oranže 2 před ozářením

A_2 Absorbance barviva Oranže 2 po ozáření

Standardní roztok barviva Oranže 2- Je roztok barviva Oranže 2, který byl používán ve všech testovacích pokusech. Jeho koncentrace je 0,01 g/l.

AVO1- Je pracovně - vývojový vzorek oxidu titaničitého. Poskytnutý z firmy Precheza a.s.

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1	Fotokatalýza	12
2.1.1	Význam světla	12
2.2	TiO ₂	13
2.2.1	Krystalické formy	14
2.2.2	P-25 Degussa	16
2.2.3	Jasnost a odstín	18
2.2.4	Kryvost	19
2.2.5	Redukce odstínu barvy	19
2.3	Metoda nanesení TiO ₂ na nosič	20
2.3.1	Přímá metoda	20
2.3.2	Sol-gel proces	20
2.4	Textilie jako nosiče TiO ₂	21
2.4.1	Skleněná vlákna	21
2.4.2	Polyesterová vlákna	21
2.4.3	Viskózová vlákna	22
2.4.4	Polypropylenová vlákna	22
2.5	Využití fotokatalýzy v běžném životě	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1	Použité chemikálie	24
3.1.1	Vzorek TiO ₂	24
3.1.2	Roztok barviva Oranž 2	26
3.1.3	Roztok Ti25	27
3.2	Použité materiály	28
3.2.1	Polyesterová tkanina	28
3.3	Použitá zařízení	28
3.3.1	Zdroj UV záření	28
3.3.2	Ultrazvuk	28
3.3.3	Spektrofotometr	28
3.4	Experimentální uspořádání pro testování fotokatalytické aktivity	28
3.4.1	Testování na Petriho misce	29
3.4.2	Testování na nakloněné textilii	29
3.4.3	Testování na vodorovné textilii	29
4	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ	30

4.1	Testování fotokatalytického účinku práškového vzorku TiO_2	30
4.1.1	<i>Orientační pokusy</i>	30
4.1.1.1	Slepý pokus – eliminace vlivu UV záření	30
4.1.1.2	Potvrzení fotokatalytického účinku vzorku TiO_2 (AVO1)	31
4.1.1.3	Orientační testování rozdílu účinnosti různých množství vzorku TiO_2	32
4.1.2	<i>Fotokatalytické aktivita - vliv času a množství TiO_2</i>	33
4.2	Fotokatalytická aktivita polyesterové tkaniny s fixačním roztokem TiO_2	37
4.2.1	<i>Orientační pokusy</i>	37
4.2.1.1	Příprava roztoku koncentrovaného	37
4.2.1.2	Příprava roztoku zředěného	37
4.2.1.3	Slepý pokus	38
4.2.2	<i>Závislost fotokatalytické aktivity na čase</i>	38
4.2.3	<i>Závislost fotokatalytické aktivity na době fixace</i>	40
4.3	Cyklické testování fotokatalytického účinku upravené textilie	41
4.4	Testování vlivu plazmy na fotokatalytický účinek	42
4.4.1	<i>Úprava plazmou</i>	42
4.4.2	<i>Testování na normované polyesterové tkanině</i>	43
4.4.3	<i>Testování na jiném druhu materiálu</i>	44
4.4.3.1	Testování na polyesteru	44
4.4.3.2	Testování na bavlněné tkanině	45
4.5	Testování na nakloněné textili	46
4.6	Testování na vodorovné textili	46
4.7	Testování fotokatalytické aktivity na různých materiálech	46
5	ZÁVĚR	49
6	ZDROJE INFORMACÍ	49

1 ÚVOD

Fotokatalýza je chemický děj, kterého se využívá pro odstranění či regeneraci kovových iontů a barviv rozpuštěných v odpadních vodách.

Zejména dekontaminace a dezinfekce půdních vod má extrémně důležitý význam pro životní prostředí, neboť více než 50 % populace spoléhá na tyto zdroje vody k pitným účelům. Nicméně fotokatalýza pro zpracování odpadních vod je stále ve stádiu vývoje, neboť pro její úspěšné využití v praxi je nutno ještě vyřešit některé podstatné problémy. V tomto smyslu je stále požadován zásadní výzkum pro zlepšení fotokatalytické výkonnosti a dosažení vyšší celkové rychlosti procesu. A dále rozšíření absorpce fotokatalyzátoru do viditelné oblasti slunečního spektra, čehož lze dosáhnout například dopováním fotokatalyzátoru kovy. Velká pozornost musí být věnována pečlivé kontrole vzniku vedlejších produktů, které by mohly být toxičtější než původní polutanty, pokud mineralizace není úplná, a to hlavně v případě pitné vody. Dalším důležitým problémem je vývoj konstrukce vhodného fotochemického reaktoru. [1]

Fotokatalyticky aktivní nanočástice TiO_2 je v současné době perspektivní materiál pro různé aplikace, např. v oblasti materiálů, na nichž při působení světelného záření dochází k degradaci organických a z části i anorganických nečistot. Hlavní úsilí je zaměřeno na přípravu těchto materiálů a na jejich charakterizaci. Jsou hledány možnosti zvýšení stálosti nanočástic při ohřevu a v koloidních systémech. Součástí výzkumu je i hledání možností syntézy fotokatalyticky aktivního TiO_2 z průmyslově dostupných surovin a meziproduktů při výrobě pigmentů na bázi TiO_2 .

Dále je studována metoda sol-gel pro přípravu vysoce homogenních materiálů, pro přípravu velmi malých (nm) částic pro syntézu feroelektrických, magnetických a polovodivých materiálů, materiálů pro nelineární optiku a zápis informací. [2]

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je chápána jako proces, do kterého vstupuje energie ve formě světla a na fotokatalyzátoru je tato energie přeměněna na energii chemickou, která způsobí chemické změny v molekulách v blízkosti fotokatalyzátoru. Tímto způsobem probíhají zejména rozkladné procesy organických látek. Výsledek procesu je výrazně závislý na vlnové délce dopadajícího záření.

Jako katalyzátor se obvykle chápe molekula či atom, který aniž se spotřebovává, tak ovlivňuje aktivační energii chemického procesu a tím i jeho rychlost a vznikající produkty. Při fotokatalýze TiO_2 usnadňuje vznik radikálů aniž se spotřebovává. Katalyzuje se tedy vznik radikálů v sousedství TiO_2 .

V současné době se aplikují tzv. AOP metody (Advanced oxidation process), kdy je generován $\text{OH}\cdot$ radikál (UV zářením) na katalyzátoru TiO_2 . [14]

Fotokatalýza může být aplikována na řadu praktických problémů, nejčastěji se však využívá v problematice udržitelnosti čistoty našeho prostředí pomocí energie slunečního záření. Výzkumy v této oblasti zaznamenaly několik obrátů. Jeden z pohledů, který ukázal možná nejperspektivnější směr fotokatalýzy je čištění životního prostředí. Doposud provedené studie prokázaly, že efektivní používání této technologie může pomoci udržet naše životní prostředí čisté při využití sluneční energie. Tato technologie může zabránit tomu, aby se zašpinily vnější pláště budov vlivem znečištěného ovzduší nebo aby zčernaly skleněné kryty lamp v dálničních tunelech vlivem emisí z motorových vozidel. Významné je i snížení koncentrace toxických plynů jako např. kyslíčků dusíku. [3]

2.1.1 Význam světla

Světlo potřebujeme k životu stejně jako vzduch a vodu. Jsme schopni vidět, protože naše oči mají mechanismus citlivý na světlo. Světlo, jako forma energie je charakterizována vlnovou délkou a pro naše oči viditelné vlnové délky jen v malé

oblasti celého vlnového spektra. Fotokatalytické technologie využívají světelné energie zcela novým způsobem. V současnosti začíná výzkum čištění světlem.

Pro čištění světlem je třeba ultrafialové světlo (UV), které má vlnovou délku kratší než 400 nm a relativně vysokou energii ve srovnání s viditelným světlem. Ačkoliv je UV světlo částí slunečního světla a dokonce i osvětlení našeho interiéru, je zastoupeno jen v malé míře. Dokonce i venku, během dne, představuje UV světlo nejvýše 1% energie dopadajícího záření. UV světlo může způsobit rozkladné reakce dostatečně efektivně pouze při využití fotokatalytického jevu např. na částicích TiO_2 . [3]

2.2 TiO_2

Oxid titaničitý patří mezi nejčastěji používané fotokatalyzátory. Přestože degraduje polutanty stejně jako ostatní fotokatalyzátory, má na rozdíl od nich hned několik podstatných výhod:

- komerční dostupnost a nízkou cenu,
- odolnost proti korozi,
- netoxicitu,
- chemickou stabilitu,
- vhodné optické a elektronové vlastnosti.

Fotokatalyticky aktivní TiO_2 je v současné době perspektivní materiál pro různé aplikace, např. v oblasti materiálů, na nichž při působení světelného záření dochází k degradaci organických a z části i anorganických nečistot. [4]

Fyzikální vlastnosti

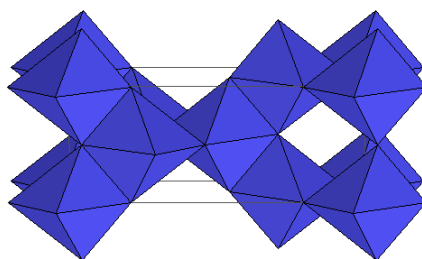
Hustota	4 gcm ⁻³
Pórovitost	0%
Modul pevnosti v ohybu	140MPa
Modul pružnosti	230GPa
Měrný odpor (25°C)	10 ¹² ohm.cm
Měrný odpor (700°C)	2.5x10 ⁴ ohm.cm
Permitivita (1MHz)	85
Ztrátový činitel (1MHz)	5x10 ⁻⁴
Izolační pevnost	4 kVmm ⁻¹
Tepelná roztažnost (RT-1000°C)	9 x 10 ⁻⁶
Tepelná propustnost (25°C)	11,7 WmK ⁻¹

Tabulka 1 : Vlastnosti TiO₂ [13]

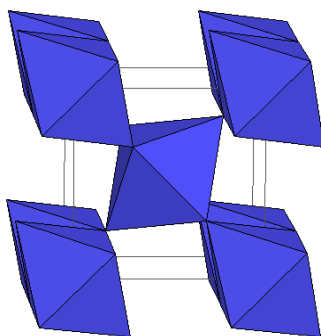
2.2.1 Krystalické formy

TiO₂ je bílý prášek, široce používaný jako bílý pigment v barvách a kosmetice a je úplně nerozpustný ve vodě. Je polymorfní, to znamená, že se vyskytuje v různých krystalových formách:

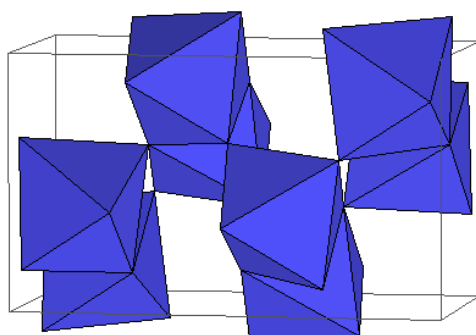
- anatas
- rutil
- brookit



Obrázek 1: Anatas



Obrázek 2: Rutil

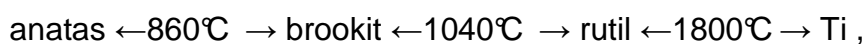


Obrázek 3: Brookit [12]

Forma	Index lomu	Hustota (g.cm^{-3})	Krystalická struktura
Anatas	2,49	3,84	tetragonální
Rutil	2,903	4,26	tetragonální

Tabulka 2: Vlastnosti anatasu a rutilu

Ale pouze v modifikaci rutilu a anatasu má TiO_2 technický a komerční význam. Při dosažení určité teploty přechází jednotlivé krystalické formy mezi sebou.



Energie zakázaného pásu anatasu (3,23 eV, 384 nm) a rutilu (3,02 eV, 411 nm) v kombinaci s vhodnou polohou valenčního pásu umožňují vznik velmi aktivním díram a elektronům, které umožňují velmi rychlé redoxní reakce. Účinnost TiO_2 jako

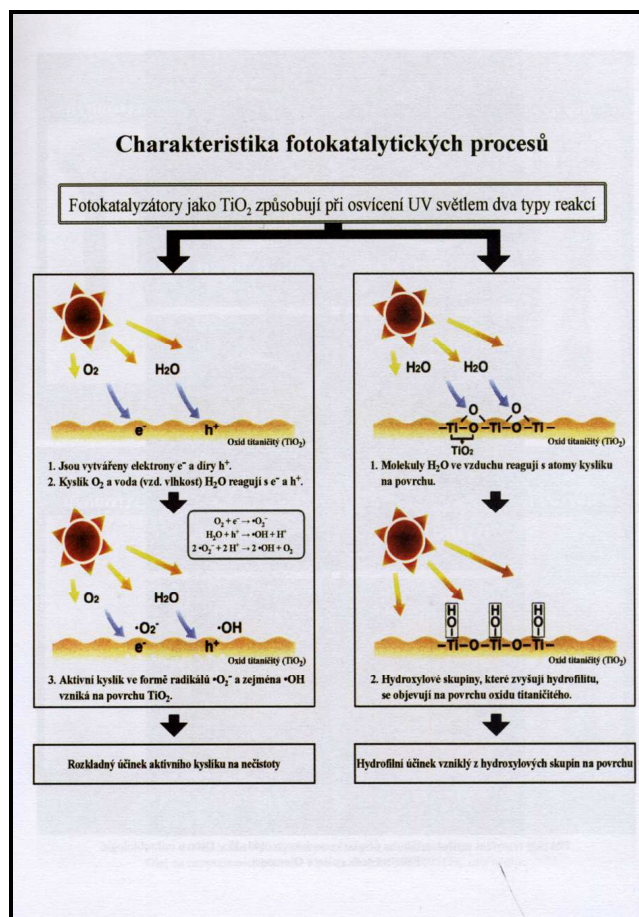
fotokatalyzátoru záleží na jeho krystalové struktuře, velikosti částic a krystaličnosti. Jak se zjistilo, anatas vykazuje v mnoha případech vyšší fotokatalytickou aktivitu než rutil. Nejpopulárnější komerční formou s fotokatalytickým účinkem TiO_2 je P-25 z produkce německé firmy Degussa.

2.2.2 *P-25 Degussa*

Vyrábí se hydrolýzou TiCl_4 v plameni za přídavku kyslíku a vodíku při teplotě vyšší než 1200 °C. Vzniklý TiO_2 se potom přečistí parou, aby se odstranila HCl, která vzniká při reakci jako vedlejší produkt. Produkt je tvořen z 99,5 % čistým TiO_2 složeným ze tří složek. První dvě tvoří směs anatasu a rutilu v poměru 70:30, třetí složku tvoří malé množství amorfního TiO_2 . [5]

Co se týká velikosti částic, menší částice jsou lepšími fotokatalyzátory díky jejich velkému aktivnímu povrchu vzhledem k objemu. Ale bohužel je přímo úměrná velikosti TiO_2 částic, a proto pro částice menší než 10 μm , i přes jejich velký aktivní povrch, posuv použitelné energie fotonu limituje jejich použití. Proto je potřeba najít kompromis mezi šířkou zakázaného pásu částice a její velikostí. P-25 Degussa má velikost aktivního povrchu $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a částice o průměru 21 μm . Je ovšem známo, že částice TiO_2 tvoří agregáty o poloměru přibližně 0,1 μm . [6]

Fotokatalyzátory jako TiO_2 vykazují i překvapivé antibakteriální a dezodorizační účinky. Za použití této technologie lze zabránit i zamlžení čelních skel a zpětných zrcátek automobilů vodní parou. Jsou tu dva hlavní faktory nutné pro čištění světlem. Vedle kysličníku titaničitého (TiO_2) je to především ultrafialové světlo (UV), jež zahrnuje vlnové délky kratší než 400 nanometrů. V kombinaci s TiO_2 ale může mít UV velké využití. TiO_2 je polovodič a je chemicky aktivován světelnou energií. Po dlouhou dobu byla tato fotoaktivita považována za problém, který je třeba kontrolovat, pokud bylo této substance používáno jako bílého pigmentu anebo činidla absorbující UV světlo. Tento efekt dává vznik dobře známému úkazu - zkřídovatění barvy - při níž se organické složky barvy rozkládají v důsledku fotokatalytického účinku. Na druhé straně umožňuje TiO_2 jako fotokatalyzátor, aby tato fotoaktivita hrála pozitivní roli. [3]



Obrázek 4: Průběh fotokatalýzy s TiO_2 [16]

Ultrazvukové ozařování (sonochemical destruction) vodných roztoků generuje hydroxylové radikály zvyšující oxidační destrukční možnosti. [15]

Na povrchu speciálně připravené fyzikálně chemické formy TiO_2 dochází k rozkladu materiálů podle naší volby. Např. nečistoty, páchnoucí chemikálie, toxické plyny včetně kyslíčků dusíku, kouřové zbytky, bakterie a pod. Navíc povrch vykazuje výrazné hydrofilní (smáčecí) vlastnosti, což v praxi např., že znečištěný povrch lze snadno omýt vodou a na povrchu se netvoří vodní kapky. V praxi to znamená, že nečistoty z TiO_2 fotokatalyticky ošetřené stěny budovy jsou rozloženy nebo smyty deštěm a navíc dochází ke snížení koncentrace toxických plynů (budovy u silnic). Nebo i při nejprudším dešti je zpětné zrcátko stále funkční neboť voda na něm vytvoří tenkou průhlednou vrstvu. [3]



Obrázek 5: Zpětné zrcátko se superhydrofilní úpravou TiO₂, které zůstává stále jasné i za deště

2.2.3 Jasnost a odstín

Příčinou optických vlastností pigmentů titanové běloby je to, že to jsou bezbarvé, čistě bílé substance (jemný prášek), jejichž index lomu je oproti jiným bezbarvým substancím, včetně diamantu, podstatně lepší (výborný).

Látka	index lomu
Vzduch (normální tlak)	1,00
Voda	1,33
Sklo	1,5 -1,9
Chlorid sodný	1,52
Diamant	2,42
TiO ₂ (Anatase)	2,49

Tabulka 3: Indexy lomu některých vybraných látek

Díky tomu mají krystaly titanové běloby extrémně vysoký rozptyl světla. Jsou schopné odrazit zpět téměř každé viditelné světlo, jakékoli vlnové délky, které je zasáhne. Nejlepší optické vlastnosti jsou získané pouze takovými krystaly titanové běloby extrémní čistoty a perfektní struktury.

2.2.4 *Kryvost*

Jednou z funkcí nátěru, je zakrýt podklad, který má být zakryt např. nejasnost nebo odchylka barvy. Často potřebujeme něco jako neprůhlednost, která je možná třeba u papíru, nebo tenké vrstvy plastu - jinými slovy - maximální nepropustnost světla k zakrytí obsahů plastových tašek a možnost tisku po obou stranách papíru bez zastínění textu. Krycí síla je hlavní vlastností pigmentů titanové běloby a zakládá se na vysokém indexu lomu světla: 2,9 pro rutil a 2,49 pro anatas.

Optimalizovaná velikost krystalů, která záleží na kapacitě koncentrace pigmentu v dané aplikaci je asi 220-230 μm pro nátěrové hmoty, asi 170-180 μm pro aplikace s nižší koncentrací pigmentu, jako jsou výroba plastu a papíru.

Optimalizovaná velikost částic, která záleží na dané aplikaci např. typická, průměrná velikost částic pro víceúčelovou nátěrovou úroveň je cca 250-300 μm a pro speciální matné odstíny cca 350-400 μm . Ostatní optické vlastnosti, jako je redukce odstínu barvy a lesklost nátěru úzce vyplývají z kryvosti. Následující vztahy mezi dobrými optickými vlastnostmi a velikostí krystalů / částic pigmentů TiO_2 mohou být shrnuty:

Kryvost , redukce odstínu barvy a podtón: 0,2-0,4 μm

Lesk: pokud je velikost částic větší než 0,5 μm , lesklost nátěrů a inkoustů se zhorší.

2.2.5 *Redukce odstínu barvy*

Redukce odstínu je optická schopnost pigmentu zjasnit hlavně černou, nebo barevnou směs. Čím jasnější směs je, tím lepší je redukce odstínu TiO_2 . Podtón znamená odstín / barvu jako např. šedá barva, nebo pojivo obsahující černou a bílou barvu. Je velice úzce spojený s velikostí částic pigmentu TiO_2 . Čím menší velikost částic je, tím modřejší je podtón a čím větší jsou částice, tím žlutější je podtón. Lesk nátěru souvisí s intenzitou světla, které cítíme při odrazu dopadajícího světla z jeho povrchu. Čím intenzivnější je odrazové světlo, tím lesklejší je nátěr. Ostrost formovaného obrazu je také spjata s leskem. Povrchová nerovnost nátěru - jedna z

funkcí částic pigmentu - ovlivňuje míru lesku. Čím větší jsou částice TiO_2 , tím nižší je lesk vrchního nátěru. [17]

2.3 Metoda nanesení TiO_2 na nosič

2.3.1 *Přímá metoda*

Je to nejjednodušší metoda imobilizace práškového TiO_2 v podobě filmu naneseného na nosič, například z ethanolové suspenze. Nosič s nanesenou suspenzí práškového katalyzátoru se nechá asi den na vzduchu, aby vrstva suspenze ztuhla a pak se vrstva stabilizuje v peci při teplotě 100 až 550 °C. [8]

Další možností je použití vodní suspenze TiO_2 ($1,4 \text{ g.l}^{-1}$), která byla dispergována 30 minut v ultrazvuku. Pak se asi 1 ml této suspenze nanese na skleněnou destičku a suší se 15 minut na horké plotně při 100 °C. Nanášení a sušení se opakuje tak dlouho, dokud není dosaženo požadované síly vrstvy. [9]

Je to metoda nejčastěji používaná na sklo, skleněná a křemenná vlákna.

2.3.2 *Sol-gel proces*

Techniky nazývané sol-gel proces se používají na přípravu fotoaktivních vrstev katalyzátorů při nízkých teplotách. Základními složkami těchto vrstev jsou organokovové sloučeniny, nejčastěji alkoxidy kovů nebo koloidní roztoky kovů. Při sol-gel procesu dochází k přeměně solu na gel a poté následuje proces přeměny gelu na práškový oxid. Výhodou této metody je hlavně možnost přípravy materiálů mimořádné čistoty, homogenity a složení, které nelze klasickými metodami dosáhnout. Tato technika také umožňuje cílenou modifikaci katalyzátorů. [11]

2.4 Textilie jako nosiče TiO_2

2.4.1 *Skleněná vlákna*

Skleněná vlákna jsou jedním ze sklářských výrobků, jehož využití v technické i každodenní praxi se stále rozšiřuje.

Oproti masivnímu sklu mají vlákna především vyšší pevnost v tahu a mohou se použít pro výrobu moderních kompozitních materiálů. Skleněná vlákna jsou výrobkem českého průmyslu a vyrábějí se ve formě stříže nebo nekonečných vláken vhodných pro další využití ve stavebních, chemických i konstrukčních odvětvích průmyslu. Skleněná vlákna jsou vlákna anorganická s širokou škálou použití. Ceněná jsou hlavně pro svoje výborné technické vlastnosti jako jsou vysoká pevnost, vysoká hodnota Youngova modulu v tahu, odolnost vůči vysokým teplotám, nehořlavost, dobrá chemická odolnost a dobré elektrické vlastnosti. Vynikajících tepelně a zvukově izolačních vlastností využívá v široké míře stavební průmysl.

Vlastnosti skleněných vláken jsou výhodné zvláště ve výrobě kompozitních materiálů jako vyztužující kontinuální vlákna nebo ve formě stříže. Skleněná vlákna jsou používána ke konstrukci vláknových kompozitů o vysoké kvalitě s vysokými nároky na mechanické a tepelné vlastnosti. Konečné výrobky se využívají především v automobilovém průmyslu, ve stavebnictví, leteckém průmyslu, chemickém průmyslu, elektrotechnice a v jiných odvětvích. V elektrotechnickém průmyslu se aplikují zejména ve výrobě laptopů, počítačů a mobilních telefonů. V současné době se věnuje větší pozornost výrobě a použití skleněných vláken ve formě nekonečného vlákna. Moderní kompozitní konstrukční materiály se bez skleněných výtuzí neobejdou. V roce 2001 byla celosvětová výroba skleněných vláken na úrovni 2,5 milionu tun . [7]

Tyto vlákna lze možné použít i pro nanášení částic pigmentu TiO_2 , pro jejich vysokou pevnost a teplotní odolnost.

2.4.2 *Polyesterová vlákna*

Polyesterová vlákna se vyrábí zvláknováním PET taveniny, připravené polykondenzací příslušných monomerů a aditiv. Vyrobená vlákna se dluží, případně kadeří a stabilizují. Následuje aviváž, sušení a u stříže pak řezání na vhodnou délku.

Pro matování PES je nejčastěji používána 20%ní disperze titanové běloby etylenglykolu. Nízký stupeň sedimentace titanové běloby (vyjádřený v %) je pak zárukou plynulosti zvlákňovacího procesu.

Přímou závislost na technologickou stabilitu výrobního procesu má dispergovatelnost použité titanové běloby v polymeru. Stupeň dispergace se ověřuje tzv. Filterindexem, který charakterizuje poměrné množství nadrozměrných částic pigmentu v granulátu. Jedná se o interní metodiku firmy Precheza a. s., vzhledem ke strojnímu vybavení – specifickou pro každé pracoviště, proto nebývá zařazena mezi garantované parametry. Koloristické vlastnosti PET granulátu a vláken jsou ovlivněny množstvím a typem použité titanové běloby. Titanová běloba je tím účinnější, čím více zlepšuje odraz viditelného záření z povrchu vlákna. Tyto vlastnosti jsou závislé nejen na jemnosti vlákna, ale jsou ovlivněny i způsobem tvarování, typem použité aditivace atd. [10]

2.4.3 *Viskózová vlákna*

Jsou dalším výrobkem, kde našla titanová běloba své uplatnění. Prvním stupněm při výrobě těchto vláken je převedení celulózy na alkalicelulózu, po rozvláknění, matování 10%ní vodnou disperzí titanové běloby, je pak druhým stupněm tzv. xantogenace. Po cca 24 hod dozrávání a několikanásobné filtraci v kalolisech pak následuje zvlákňovací proces protlačováním viskózy přes trysky do srážecího roztoku. Vlákně se potom bělí, propírá a dále upravuje podle sortimentu a aplikace. Jedním z hlavních ukazatelů vhodnosti použití titanové běloby pro tuto aplikaci je sledování sedimentace titanové běloby ve vodné disperzi vyjádřené v % a filtrovatelnost pigmentované viskózy, která udává množství přefiltrované disperze v daném časovém intervalu. Dobré optické vlastnosti, snadná dispergovatelnost titanové běloby. [10]

2.4.4 *Polypropylenová vlákna*

Tento typ vláken se vyznačuje velmi dobrou odolností vůči chemikáliím, bakteriím a odolností proti oděru. V současné době se rozšiřuje jejich použití v oblasti nábytkových tkanin, podlahových a technických textilií a v nemalé míře i pro výrobu nenasákavých oděvních pletenin. Polypropylenová vlákna se vyrábí vytlačováním

taveniny definované směsí základního polypropylenu a pigmentového koncentrátu přes zvlákňovací hubici. Následuje chlazení, povrchová úprava vlákna preparací, orientace vlákna dloužením a jeho případné další textilní úpravy např. tvarování, províření, spřádání, fixace atd. Pro matování těchto vláken se nejčastěji používají 20%-ní koncentráty titanové běloby na polymerním nosiči. Vyhovující dispergovatelnost titanové běloby v koncentrátu je základním požadavkem pro bezporuchový průběh zvlákňovacího procesu při výrobě vlákna. Stupeň dispergace se ověřuje tzv. filtračním efektem, který charakterizuje poměrné množství nadrozměrných částic a aglomerátů pigmentu v koncentrátu. Z tohoto pohledu je titanová běloba české výroby srovnatelná s používanými zahraničními ekvivalenty. Rovnoměrná distribuce velikosti částic a nízký měrný povrch použité titanové běloby mají přímou vazbu na koloristické vlastnosti vláken. Výsledná bělost vlákna je závislá na koncentraci použité titanové běloby ve vlákně, velikosti částic a stupni její povrchové úpravy. Titanová běloba, díky své hydrofobní povrchové úpravě a výborné dispergovatelnosti v plastech, splňuje tyto náročné požadavky pro výrobu pigmentových koncentrátů, používaných pro matování polypropylenových vláken. [10]

2.5 Využití fotokatalýzy v běžném životě

Existuje celá řada oblastí, kde se fotokatalýza uplatní např. :

- Samo - čistící a samo - sterilizující se keramické obklady (v nemocnicích může mít zásadní význam záchrany lidských životů).
- Čističky vzduchu pro průmyslové podniky, domácnosti. Tato oblast využití fotokatalýzy je nejperspektivnější. Hovoří se o revoluci čištění.
- Klimatizace a samočistící kryty světelných tunelů.
- Technologie na čištění vod a kontaminovaných půd.
- Samočistící sklo do automobilů a výškových budov.
- Samočistící karoserie automobilů.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

3.1.1 Vzorek TiO_2

Identifikace výrobku a výrobce

Obchodní název: PRETIOX

Použití výrobku: Výrobek se používá v průmyslu nátěrových a plastických hmot, papírenském, kožedělném a gumárenském průmyslu, při výrobě smaltů, keramiky, v potravinářství, kosmetice, ve výrobě vláken a v dalších průmyslových odvětvích

Výrobce: PRECHEZA a.s, IČO 14617064

Adresa: Nábřeží Dr. E. Beneše 1170/24, 751 62 Přerov, ČR

Telefon, mobil, fax: +420 581 252 481, +420 602 783 708, +420 581 217 048

E-mail, internet precheza@precheza.cz, www.precheza.cz

Složení Pigmentu TiO_2

Titanová běloba PRETIOX je chemický přípravek na bázi oxidu titaničitého s anatasovou či rutilovou strukturou. Některé druhy jsou povrchově upraveny oxidy hliníku a křemíku nebo organickými látkami.

<i>Složky výrobku</i>	<i>hm. %</i>
Oxid titaničitý, TiO_2	více než 92(v sušině)
Oxid hlinitý, Al_2O_3	méně než 4
Oxid křemičitý, SiO_2	méně než 1
Oxid zirkoničitý, ZrO_2	méně než 1
Ostatní anorganické látky	méně než 0,5
Organické látky	méně než 1

Tabulka 4: Složení titanové běloby PRETIOX

Údaje o nebezpečnosti výrobku

Charakteristika: Výrobek není zdraví nebezpečný a neobsahuje nebezpečné látky v koncentracích, které je nutno brát v úvahu při klasifikaci podle direktivy 67/548/EEC a vyhlášky MPO č. 232/2004 Sb.

Nejzávažnější nepříznivé účinky na zdraví člověka při používání látky/přípravku: Není relevantní.

Nejzávažnější nepříznivé účinky na životní prostředí při používání látky/přípravku: Není relevantní.

Informace vlastnostech výrobku

Skupenství (při 20°C): Jemný krystalický prášek

Barva: Bílá

Zápach/vůně: Bez zápachu

Hustota (při 20°C): 3900 – 4100 kg/m³

Rozpustnost ve vodě: nerozpustná

Obsah organického uhlíku: méně než 1 hm. %

Obsah netěkavých látek: méně než 0,5 hm. %

Velikost částic: 0,15 – 0,40 µm

Informace o stabilitě a reaktivitě výrobku

Podmínky, za kterých je výrobek stálý: Výrobek je za normálních podmínek stálý a inertní k většině chemických látek.

Podmínky, kterých je nutno se vyvarovat/které je nutno vyloučit: Při teplotách nad 100 °C vysychá, nad 200 °C se mohou začít uvolňovat organické sloučeniny, vysrážené na jeho povrchu.

Nebezpečné reakce/nebezpečné rozkladné produkty: Žádné.

Informace o toxikologických vlastnostech výrobku

Všeobecné informace: Výrobek není toxický. Žádné akutní či chronické účinky na zdraví nejsou známy.

Subchronická – chronická toxicita: Výrobek není toxický.

Senzibilizace: Výrobek není senzibilující.

Karcinogenita: Výrobek není karcinogenní.

Mutagenita: Výrobek není mutagenní.

Toxicita pro reprodukci: Výrobek není toxický pro reprodukci.

Ekologické informace o výrobku

Všeobecné informace: Výrobek není toxický Výrobek je inertní, nerozpustný a není biologicky aktivní. Jeho mobilita je limitována fyzikální podstatou (prášek, suspenze). Je nutno zabránit jeho průniku do povrchových nebo podzemních vod - silně barví a opticky zhoršuje jejich kvalitu.

Akutní toxicita pro vodní organismy: není udávána

Třída nebezpečnosti pro vodu WGK (dle UBA 2001): 0 (látky vodě obecně neškodné)

3.1.2 Roztok barviva Oranž 2

Colour Index: Acid Orange 7

C. I. No.: 15510

CAS No.: 633 -96-5

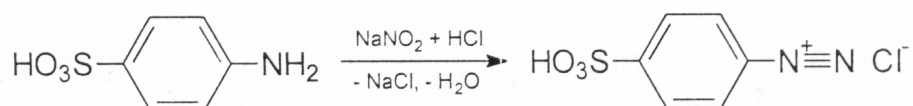
Chemická třída: Azobarvivo

Azobarviva jsou nejpočetnější a nejdůležitější skupinou organických barviv, zahrnující všechny odstíny od žluté do černé. Azobarvivy je možno barvit téměř všechny druhy přírodních, chemických a syntetických vláken, plastů, usní, papíru, výrobků z pryže a dalších. Molekula azobarviva obsahuje jednu nebo několik azoskupin, poutajících dva či více radikálů.

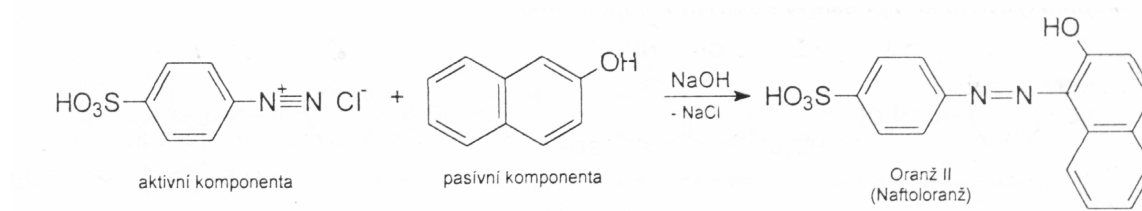
Výroba

Oranž 2 se vyrábí tzv. diazotací a kopulací. Diazotace je reakce aktivní a pasivní komponenty. Aktivní komponentou je diazotovaná kyselina sulfanilová, pasivní komponentou je 2-naftol.

Diazotace je reakce primárních aromatických aminů s kyselinou dusitou:



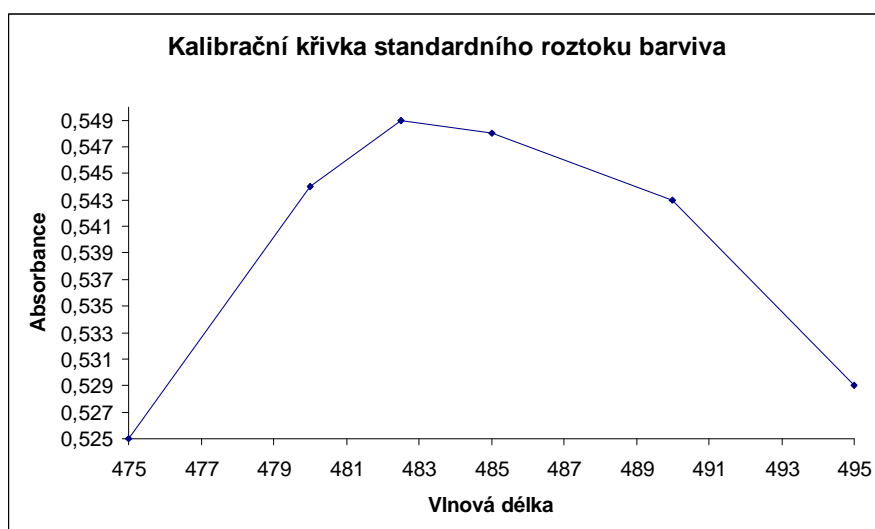
Kopulace je reakce aromatické nebo heterocyklické látky obsahující nejčastěji $-NH_2$ nebo $-OH$ skupinu (pasivní komponenty) s aktivní komponentou:



Příprava zásobního roztoku

Nejprve jsem si analytickým navážením připravila roztok 1g/l. Z tohoto roztoku jsem připravila standardní roztok a to tak, že jsem odpipetovala 1 ml a doplnila ho po rysku do odměrné baňky 100 ml. Výsledná koncentrace byla 0,01 g/l.

U tohoto roztoku bylo změřeno absorpční maximum 482,5 nm.



Graf 1: Kalibrační křivka barviva Oranž 2

3.1.3 Roztok Ti25

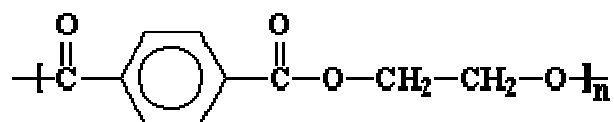
Roztok Ti 25 byl dodán z Katedry chemie, Fakulty pedagogické. Roztok Ti25 se používá při metodách nanášení sol- gel.

Složení roztoku

g sušiny/100 g roztoku	6,47
g sušiny/100 ml roztoku	5,58

3.2 Použité materiály

3.2.1 Polyesterová tkanina



Tento druh polyesterové tkaniny byl používán při všech testovacích pokusech

Předúprava tkaniny

Materiál (polyesterová tkanina) byla vyprána v lázni Spolionu 8. Délka lázně byla 1:20 a obsahovala 10g/l Spolionu 8. Praní probíhalo při teplotě 20 °C po dobu 10 minut, poté byl materiál propláchnut ve studené vodě a sušen za laboratorních podmínek

3.3 Použitá zařízení

3.3.1 Zdroj UV záření

3.3.2 Ultrazvuk

K úplnému rozdispergování nanočástic TiO₂ byla použita ultrazvuková lázeň.

3.3.3 Spektrofotometr

Na spektrofotometru SPEKOL 11 byla měřena výsledná absorbance standardního barviva.

3.4 Experimentální uspořádání pro testování fotokatalytické aktivity

Fotokatalytický účinek byl testován různými způsoby, ale vždy bylo kritériem pro posouzení fotokatalytického účinku tzv. procento degradace barviva.

3.4.1 *Testování na Petriho misce*

Testování tohoto typu probíhalo na Petriho misce o průměru 8 cm . Tato miska byla umístěna na černou porcelánovou desku. Černá deska byla umístěna 4 cm pod UV lampu a Petriho miska byla umístěna vždy tak, aby byla ve středu zdroje UV záření. Miska byla naplněna 20 ml barviva Oranže 2 a následně do ní bylo přidáno testované množství prášku TiO_2 nebo testovaná textilie.

Souběžně probíhaly testy se zdrojem UV záření a bez UV záření.

3.4.2 *Testování na nakloněné textilii*

3.4.3 *Testování na vodorovné textilii*

4 VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

4.1 Testování fotokatalytického účinku práškového vzorku TiO_2

4.1.1 *Orientační pokusy*

V první sérii pokusů byla sledována fotokatalytická aktivita vzorku AVO1 (3.1.1). Testování proběhlo na Petriho misce s 20 ml standardního roztoku Oranže 2, do které bylo přidáno zvolené množství vzorku TiO_2 (AVO1). Vzorek byl ozařován UV-lampou po různou dobu. Kritériem fotokatalytického účinku bylo porovnání absorbance roztoku barviva před pokusem a po něm následný výpočet procenta degradace barviva.

4.1.1.1 **Slepý pokus – eliminace vlivu UV záření**

Nejprve byl testován slepý pokus bez přídavku TiO_2 . Po dobu 5, 10 a 20 minut byly vystaveny UV záření Petriho misky s 20 ml standardního roztoku Oranže 2.

Původní absorbance standardního roztoku Oranže 2 byla 0,574. S rostoucím časem expozice UV zářením tato hodnota narůstala.

Postup

20 ml zásobního roztoku Oranže 2, UV záření, 5 min

20 ml zásobního roztoku Oranže 2, UV záření, 10 min

20 ml zásobního roztoku Oranže 2, UV záření, 20 min

Výsledky

Původní roztok Oranže 2	$A = 0,574$	
Ozařování 5 min	$A = 0,582$	PDB = -1,4 %
Ozařování 10 min	$A = 0,578$	PDB = -0,7 %
Ozařování 20 min	$A = 0,599$	PDB = - 4,4 %

Vyhodnocení

Bylo zjištěno, že tento překvapivý výsledek (nárůst absorpance během pokusu) je způsoben intenzivním odpařováním vody z Petriho misky. Z tohoto důvodu byla Petriho miska se všemi komponenty vážena před ozařováním a po ozařování. V případě ztráty hmotnosti byla miska doplněna na původní hmotnost destilovanou vodou. Postup s doplňováním hmotnosti odpařené vody byl použit u všech následujících experimentů na Petiho misce.

Tento slepý experiment byl zopakován s doplňováním kapaliny, která se při pokusu odpařila. Za těchto podmínek byla absorpance sledovaného roztoku stabilní. Lze tedy konstatovat, že se barvivo Oranž 2 za podmínek pokusu samovolně nerozkládá. A také nedochází k sorpci barviva na nanočástice TiO_2

4.1.1.2 Potvrzení fotokatalytického účinku vzorku TiO_2 (AVO1)

K testování fotokatalytického účinku bylo přidáno do Petriho misky množství 1 g TiO_2 . Po dobu 10 minut byla vystavena UV záření Petriho miska s 20 ml standardního roztoku Oranže 2. Vzorek byl vážen před a po ozařováním a doplněn na původní hmotnost, aby nedocházelo k samovolnému koncentrování barviva.

Postup

10 ml zásobního roztoku Oranže 2, UV záření, 10 min, 1g TiO_2

Výsledky

Původní roztok Oranž 2 : $A = 0,574$

Roztok s přidavkem 1 g TiO_2 a ozařováním 10 minut: $A = 0,277$, PDB = 51,74 %

Vyhodnocení

Fotokatalytický účinek byl potvrzen. Došlo ke snížení absorbance standardního roztoku barviva Oranže 2, v důsledku přítomnosti nanočástic TiO_2 (AVO1) a ozařování pod UV- lampou.

4.1.1.3 Orientační testování rozdílu účinnosti různých množství vzorku TiO_2

Ke zjištění optimálního dávkování vzorku TiO_2 pro testování byla porovnávána dvě různá množství. Do jedné Petriho misky bylo odváženo 0,1 g TiO_2 a do druhé 0,01 g TiO_2 . Obě byly doplněny stejným množstvím: 20 ml standardního roztoku Oranže 2. Obě byly ozařovány stejnou dobu.

Postup

20 ml zásobního roztoku Oranže 2, UV záření, 10 min, 0,1 g TiO_2

20 ml zásobního roztoku Oranže 2, UV záření, 10 min, 0,01 g TiO_2

Výsledky

Původní standardní roztok Oranž 2 **A = 0,574**

Množství 0,1 g TiO_2 : **A = 0,226, PDB = 53,7 %**

Množství 0,01 g TiO_2 : **A = 0,264, PDB = 54,0 %**

Vyhodnocení

Výsledky prokázaly lepší fotokatalytickou aktivitu u množství 0,1 g. Pro přímé využití nanočástic v roztoku by bylo výhodnější dávkování 0,01 g TiO_2 , jelikož toto množství vykazalo jen zanedbatelně menší rozdíl. K docílení výsledku, který byl u 0,1 g vzorku by stačilo mírně zvýšit dobu ozařování u 0,01 g vzorku a tudíž je množství 0,01 g TiO_2 výhodné hlavně ekonomicky. Není tak velká spotřeba vzorku TiO_2 .

4.1.2 Fotokatalytická aktivita - vliv času množství TiO_2

V této sérii pokusů byla testována fotokatalytická aktivita různých množství vzorku TiO_2 a testování probíhalo v různých časech.

Do Petriho misky bylo vždy odměřeno 20 ml standardního roztoku Oranže 2 a bylo odváženo zvolené množství vzorku TiO_2 . Byl sledován kinetický průběh jednotlivých množství vzorku TiO_2 .

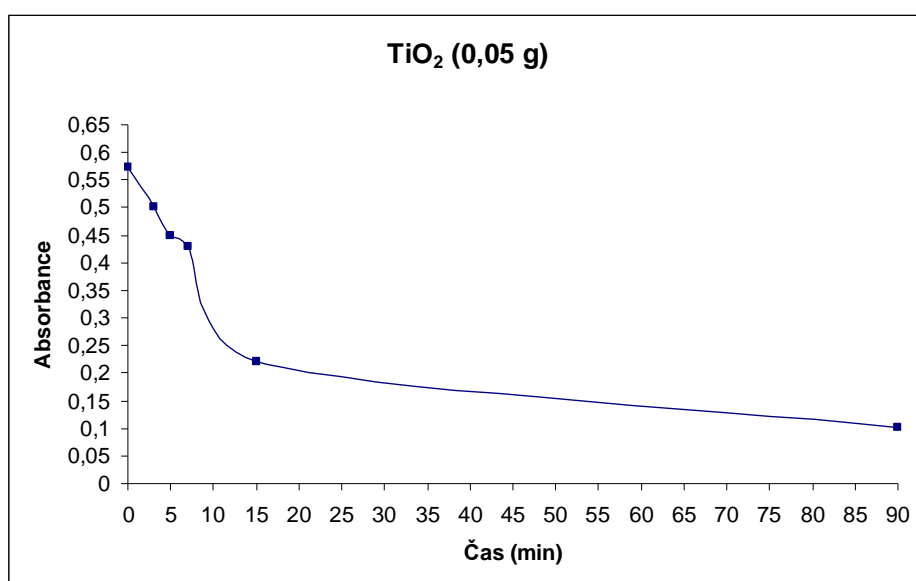
Postup

Navážka: 0,05 g TiO_2 , 20 ml Oranže 2, UV záření

časy : 3 min, 5 min, 7 min, 15 min, 30 min

Výsledky

Čas (min)	Absorbance	PDB (%)
0	0,573	0
3	0,501	12,5
5	0,449	21,6
7	0,429	25,1
15	0,22	61,6
90	0,102	82,2



Graf 2: 0,05 g TiO_2

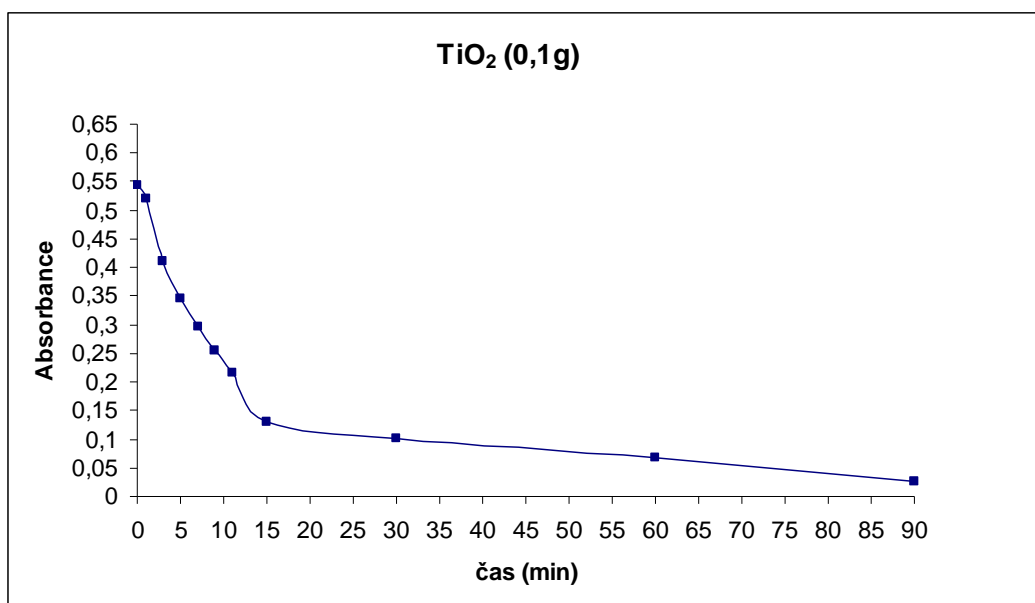
Postup

Navážka: 0,1g TiO_2 , 20 ml Oranže 2, UV záření

časy : 1 min, 3 min, 5 min, 7 min, 9 min, 11 min, 13 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min

Výsledky

Čas (min)	Absorbance	PDB (%)
0	0,544	0
1	0,520	4,4
3	0,411	24,4
5	0,345	36,6
7	0,297	45,4
9	0,254	53,3
11	0,215	60,5
15	0,131	75,9
30	0,101	81,4
60	0,067	87,7
90	0,025	95,4



Graf 3: 0,1 g TiO_2

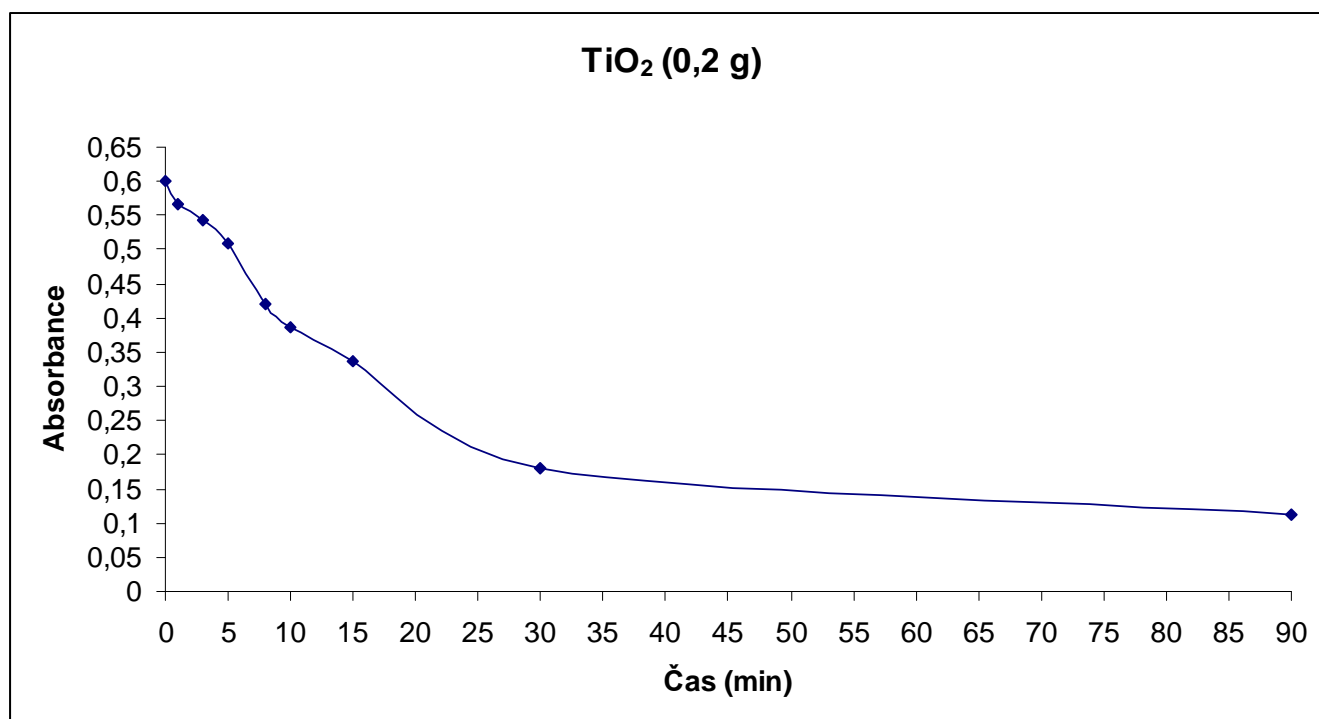
Postup

Navážka: 0,2g TiO_2 , 20 ml Oranže 2, UV záření

časy : 1 min, 3 min, 5 min, 8 min, 10 min, 15 min, 30 min, 90 min

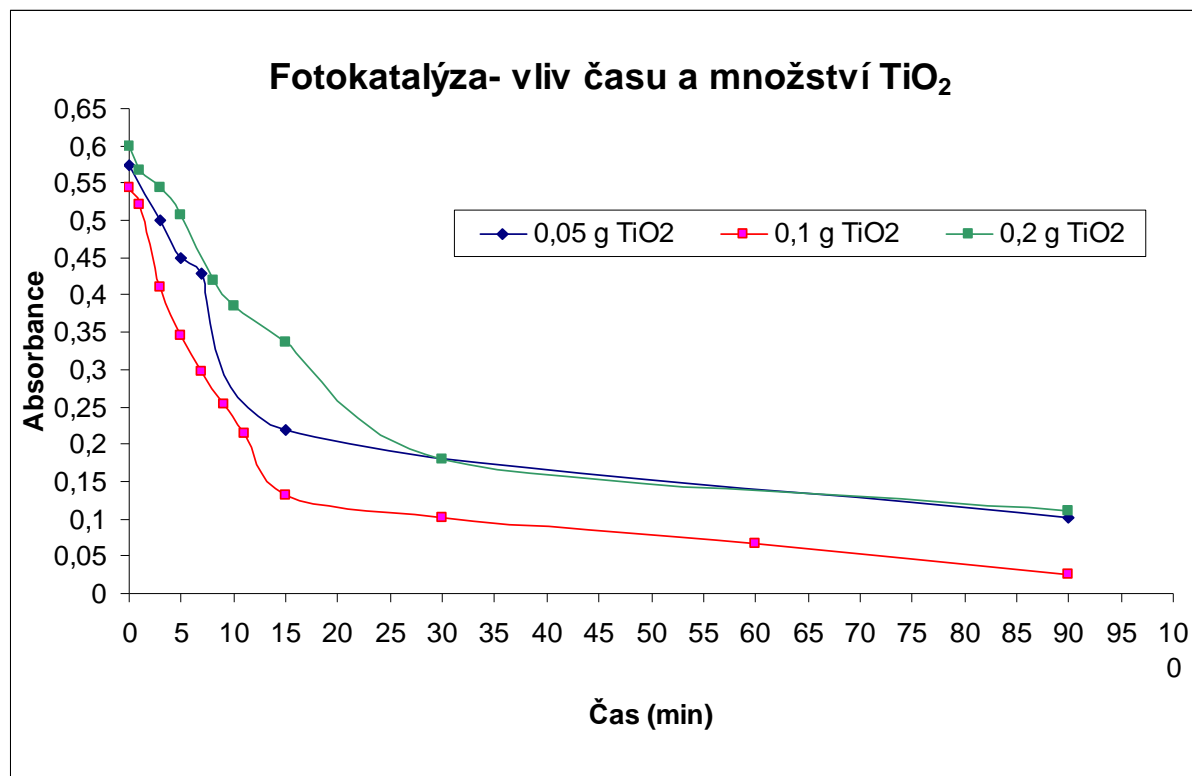
Výsledky

Čas (min)	Absorbance	PDB
0	0,600	0
1	0,567	5,5
3	0,543	9,5
5	0,538	10,3
8	0,420	30
10	0,386	36,7
15	0,336	44
30	0,180	70
90	0,111	81,5



Graf 4 : 0,2g TiO_2

Vyhodnocení



Graf 5: Porovnání různých množství TiO_2

Křivky se téměř překrývají a z toho vyplývá, že množství TiO_2 v roztoku nemá zásadní vliv na fotokatalýzu a následné procento degradace barviva. Průběhy křivek nejsou příliš hladké a je relativně nízká i reprodukovatelnost pokusů. Problém je ve stabilitě suspenze TiO_2 a v reprodukovatelnosti její sedimentace za podmínek pokusu v Petřino misce. Pro přesnější pokusy by bylo třeba doplnit experimentální uspořádání o míchadlo (nejlépe magnetické), o přesné sledování teploty (roztok barviva se vlivem dopadajícího UV záření ohřívá) a účinný a přitom inertní dispergační systém pro částice TiO_2 (nadějně by mohly být experimenty s vyššími alkoholy). Tyto problémy nebyly řešeny v rámci této práce, těžištěm je zde aplikace na textilní substrát.

4.2 Fotokatalytická aktivita polyesterové tkaniny s fixačním roztokem Ti25 a nanočásticemi TiO₂

Normovaná polyesterová tkanina byla nejprve vyprána v lázni Spolionu 8 a poté byla nanášena vrstva fixačního roztoku, který obsahoval TiO₂ nanočástice. Tento fixační roztok byl připraven z Ti25 (3.1.3) a TiO₂ (3.1.1). Popřípadě byl zředěn roztokem izopropylalkoholu. Takto připravená disperse byla zjemněna vystavením působení ultrazvuku, tím došlo k rozložení agregátů nanočástic TiO₂ v roztoku.

Roztok byl nanášen z plastového kalíšku o rozměrech 6*6 cm a to tak, že byl vzorek celý ponořen do roztoku, vytáhnut a sušen v závěsu při laboratorních podmínkách po dobu 24 hodin. Poté byl v závěsu fixován.

Druhý způsob nanášení fixačního roztoku probíhal na jiném plastovém kalíšku, ve kterém byla polyesterová tkanina a injekční stříkačkou se dávkovalo na povrch takové množství roztoku, aby byl smočen celý povrch textilie. Poté co byl na vzorek polyesterové tkaniny nanesen fixační roztok, byla tkanina sušena v závěsu za laboratorních podmínek 24 hodin a fixována v závěsu.

Takto upravený vzorek byl vložen do Petriho misky a ozařován. Poté byla pomocí spektrofotometrie změřena výsledná absorbance.

4.2.1 *Orientační pokusy*

Při těchto pokusech byla sledována optická aktivita polyesterového textilního materiálu se zafixovaným vzorkem AVO1 pomocí fixačního roztoku Ti25. Byl sledován rozdíl mezi fixačním roztokem zředěným a koncentrovaným. Testování probíhalo na testovacím uspořádání na Petriho misce (3.4.1).

4.2.1.1 **Příprava roztoku koncentrovaného**

4.2.1.2 **Příprava roztoku zředěného**

4.2.1.3 Slepý pokus

Provedl se stejným způsobem, ale na textilií byl nanesen pouze roztok Ti25, bez přítomnosti TiO₂. Roztok byl sušen v závěsu při laboratorních podmínkách 24 hodin a fixován při 220 °C v závěsu po dobu 15 minut. Na Petriho misce byl ozařován UV zářením v různých časech. Destilovanou vodou byl doplňován úbytek hmotnosti na Petriho misce.

Výsledky

<i>Doba ozařování</i>	<i>Absorbance</i>	<i>PDB</i>
0 minut	0,545	0
10 minut	0,451	17,3
25 minut	0,442	18,9
45 minut	0,430	21,1

Vyhodnocení

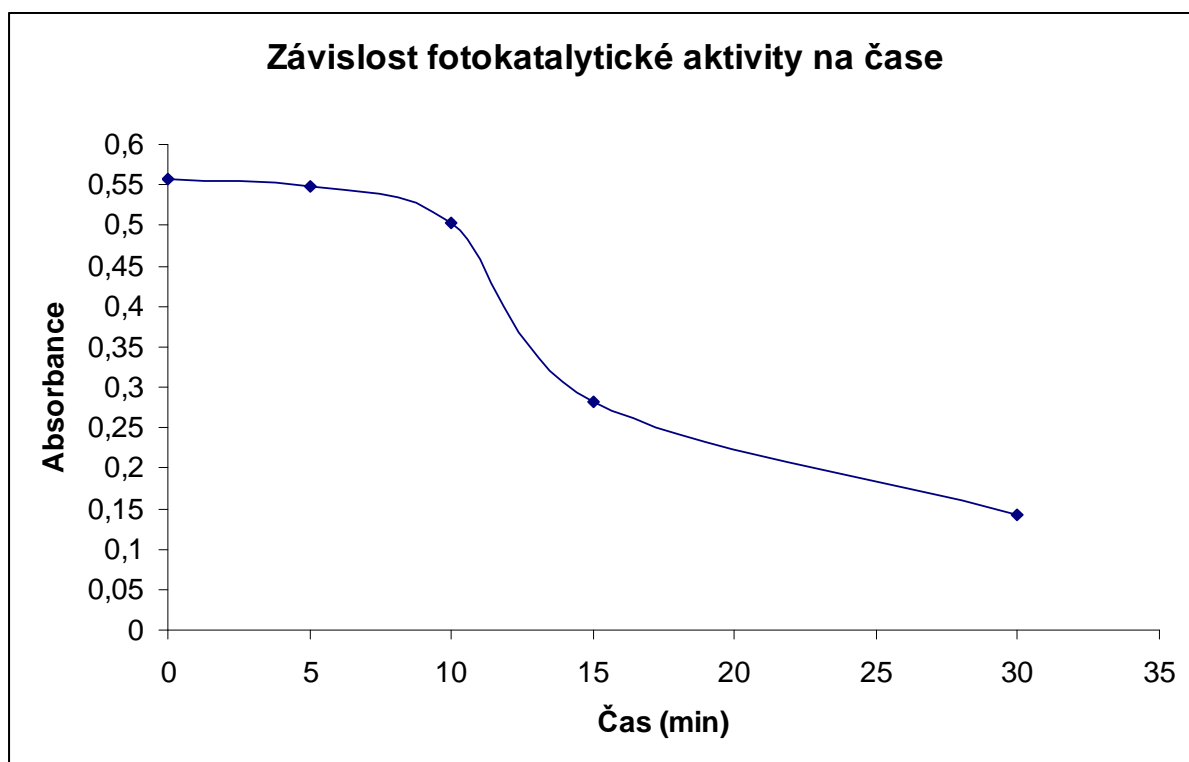
Absorbance mírně klesala, ale výsledek potvrdil, že fotokatalytický účinek má hlavně vzorek TiO₂ (AVO1) a roztok Ti25 má také mírný fotokatalytický účinek. Roztok Ti25 při fixaci na textilní nosič fotokatalýzu zpomaluje (první výrazné změny absorbance až od 15 minuty, na rozdíl od testování v roztoku, kde se první výrazné fotokatalytické účinky projeví již v 5. minutě), ale působí na fotokatalytický účinek jako katalyzátor a účinek se pak projeví i za běžného zářivkového osvětlení.

4.2.2 Závislost fotokatalytické aktivity na čase

Nejprve byl připraven zředěný roztok z 10 g Ti25, 15 g izopropylalkoholu a 0,3 g TiO₂. Roztok byl řádně rozpuštěn a rozdispergován pomocí ultrazvuku. Byla do něj smočena textilie a opět vytažena. Sušení za laboratorních podmínek probíhalo v závěsu po dobu 24 hodin a fixována v závěsu při 220°C po dobu 15 minut. Poté byla textilie vložena do Petriho misky a doplněna 20 ml roztoku Oranže 2. Miska byla ozařována 5 min, 10 min, 15 min a 30 minut. Poté byla opět doplněna destilovanou vodou o úbytek hmotnosti.

Výsledky

čas (min)	Absorbance	PDB
0	0,557	0
5	0,547	1,8
10	0,502	9,9
15	0,282	49,4
30	0,143	74,3



Graf 6: Závislost fotokatalytické aktivity na čase

Vyhodnocení

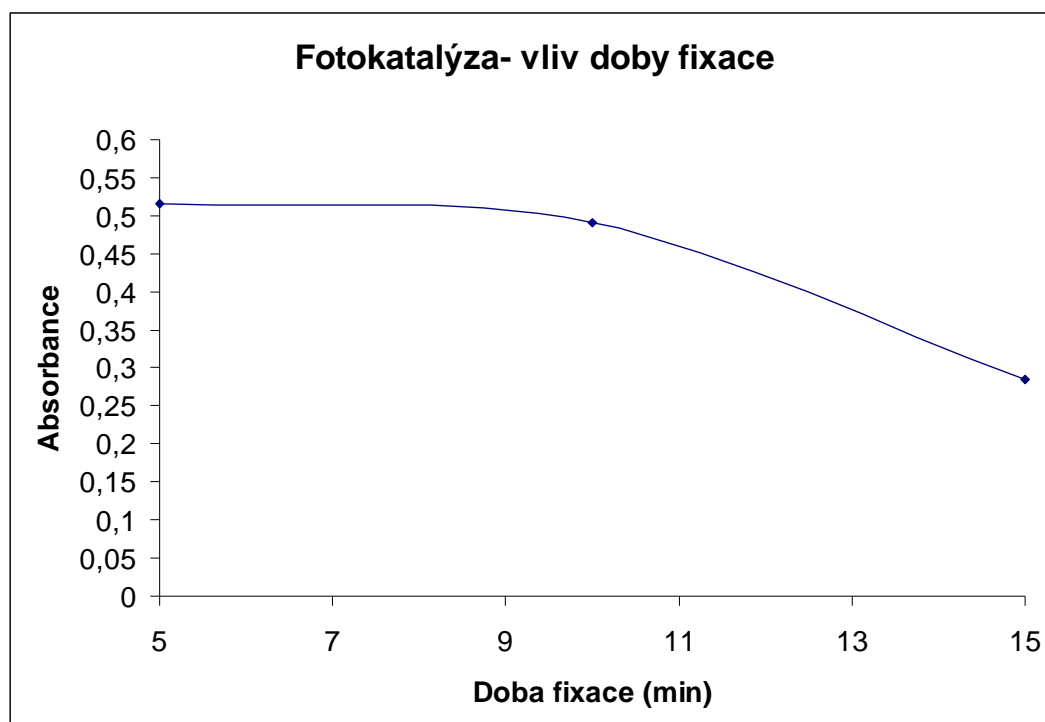
Na základě výsledků tohoto experimentu se dá říct, že fotokatalytický účinek textilie se zafixovanými částicemi TiO_2 a následná degradace roztoku barviva jsou přímo závislé na době ozařování. Čím delší dobu se ozařovalo zdrojem UV, tím větší bylo procento degradace barviva.

4.2.3 *Závislost fotokatalytické aktivity na době fixace*

K tomuto testování byl připraven koncentrovaný roztok (25 g Ti25, 0,5 g TiO₂). Byl rozdispergován pomocí ultrazvuku a textilie byla pokapána injekční stříkačkou tímto roztokem. Vzorek byl usušen v závěsu za laboratorních podmínek 24 hodin a byl fixován po dobu 5 min, 10 min, 15 min, 20 min v závěsu při 220 °C. Poté byl vzorek testován pomocí Petriho misky se standardním množstvím roztoku Oranže 2 a byl ozařován 30 minut.

Výsledky

Původní vzorek Oranže 2		A= 0,600
Čas (min)	Absorbance	PDB
5	0,516	14
10	0,491	18,2
15	0,285	52,5



Graf 7: Vliv doby fixace

Vyhodnocení

Bylo zjištěno, že čím větší teplota fixace, tím je lepší stabilita neneseného roztoku na textilií a textilie vykazuje lepší fotokatalytický účinek. 15 minut fixace představuje takovou dobu, kdy je textilie stabilní a nedochází k degradaci polyesterových vláken.

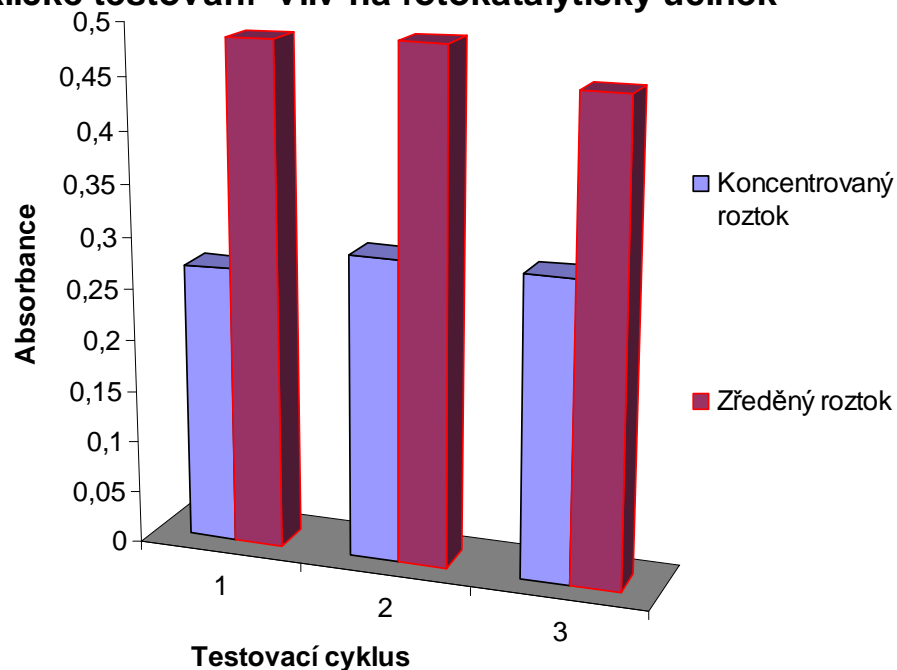
4.3 Cyklické testování fotokatalytrického účinku upravené textilie

Byly připraveny roztoky: zředěný (0,3 TiO_2 , 10 g Ti25, 15 g izopropylalkohol) i koncentrovaný (25 g Ti 25, 0,3 g TiO_2) a ponořením tkaniny byly roztoky nanесeny na textilní nosič, který se nechal sušit za laboratorních podmínek. Poté byl fixován při 220 °C po dobu 15 minut. Textilie byla ponořena do 20 ml Oranže 2 na Petriho misce a ozařována 30 minut UV lampou. Poté byla změřena absorbance zbylého roztoku. Do další Petriho misky bylo odměřeno 20 ml roztoku Oranže 2 a byl do něj ponořen stejný vzorek, který byl použit při předchozím testování a následoval druhý cyklus ozařování stejného vzorku. Testování probíhalo na textilií napuštěné roztokem zředěném tak i koncentrovaném to vždy ve třech cyklech u jednoho vzorku.

Výsledky

Původní roztok barviva Oranže 2 A = 0,600				
	Koncentrovaný roztok		Zředěný roztok	
1. cyklus	A=0,268	PDB = 55,3	A=0,485	PDB = 19,2
2. cyklus	A=0,292	PDB = 51,3	A=0,490	PDB = 18,3
3. cyklus	A=0,289	PDB = 51,8	A=0,455	PDB = 24,2

Cyklické testování- vliv na fotokatalytický účinek



Graf 8: Cyklické testování fotokatalytického účinku

Vyhodnocení

Z vyobrazeného grafu vyplývá, že absorbance výrazně neklesala a pohybovala se vždy v hodnotách téměř shodných a tudíž lze usuzovat, že během opakovaného testování fotokatalytické aktivity u stejného vzorku a opakovaným ozařováním se účinek textilie téměř nezměnil. Z těchto výsledků lze soudit, že TiO_2 je dobře fixovaný a ze vzorku se nevypírá. Vzorek je možné použít i několikanásobně.

4.4 Testování vlivu plazmy na fotokatalytický účinek

4.4.1 Úprava plazmou

Plazma je částečně ionizovaný plyn (nebo směs plynů), který se skládá z elektronů, iontů a elektromagnetického záření.

Princip úpravy je založen na změně jak chemických tak i fyzikálních vlastností povrchu. Plazma vzniká pod vlivem výbojů, k nimž dochází ve vakuové komoře, nebo při atmosférickém tlaku. Výboje jsou generované rychle se měnícím

energetickým polem v plynovém prostředí, jaké představuje nejčastěji kyslík, dusík, hélium, argon, xenon, chlor, fluor a vzduch. Doba minimálního působení plazmy na materiál je různá a kolísá od několika desítek sekund do několika minut. [23]

Vzorky byly upravovány takovou dobu, která odpovídá jejich chemickému složení.

4.4.2 *Testování na normované polyesterové tkanině*

V první sérii bylo testování prováděno na normovaném PES materiálu (materiál, který byl použit ve všech pokusech). Materiál byl upraven plazmou po dobu 3 minut. Poté se na vzorek tkaniny nanese fixační roztok. Testování probíhalo s fixačním roztokem koncentrovaným, který byl připraven z 25 g Ti25 a 0,5 g TiO₂. V plastovém kalíšku bylo injekční stříkačkou dávkováno takové množství vzorku na textilií, aby bylo viditelné pokrytí celého povrchu. Poté byl vzorek textilie ponechán samovolnému sušení v závěsu při laboratorních podmínkách po dobu 24 hodin a fixován v závěsu při 220°C po dobu 15 minut. Poté byl umístěn do Petriho misky a doplněn 20 ml roztoku Oranže 2. Miska byla ozařována pod UV - lampou 25 minut. Výsledná absorbance byla vyhodnocena na spektrofotometru.

Souběžně byl prováděn srovnávací pokus se vzorky plazmou neupravenými.

Výsledky

Oranž 2 před ozářením		A = 0,574	
Oranž 2 po ozáření misky s fotoaktivní textilií - neupravenou plazmou			
A = 0,302, PDB = 47,4			
Absorbance po ozáření misky s fotoaktivní textilií	A ₁ = 0,555		PDB = 3,3
	A ₂ = 0,555		PDB = 3,3
	A ₃ = 0,555		PDB = 3,3

Vyhodnocení

Výsledky pro normovanou tkaninu upravenou plazmou nepotvrdily předpokládaný výsledek (plazma způsobí narušení vláken a tím fixační roztok může lépe proniknout do textilie). Tento překvapivý výsledek je způsoben buď tím, že vzorek po úpravě plazmou není schopen absorbovat fixační roztok. Více pravděpodobné však bude, že v průběhu přípravy plazmou došlo k určitým chybám a nepřesnostem.

4.4.3 Testování na jiném druhu materiálu

V druhé sérii bylo testování prováděno s jinými druhy materiálu. Byl testován vliv plazmy na fotokatalytický účinek u bavlněné tkaniny a polyesterové tkaniny (jiná polyesterová tkanina než jaká je používána při všech ostatních pokusech).

4.4.3.1 Testování na polyesteru

Materiál byl upraven plasmou po dobu 3 minut. Poté se na vzorek tkaniny nanese fixační roztok. Toto testování bylo prováděno se dvěma různými fixačními roztoky. Koncentrovaným (25 g TiO_2 a 0,5 g TiO_2) a zředěným (10 g TiO_2 , 15 g izopropylalkohol, 0,3 g TiO_2). V plastovém kalíšku bylo injekční stříkačkou dávkováno takové množství vzorku na textilii, aby bylo viditelné pokrytí celého povrchu. Poté byl vzorek textilie ponechán samovolnému sušení a fixován při 220 °C po dobu 15 minut. Poté byl umístěn do Petriho misky a doplněn 20 ml roztoku Oranže 2. Miska byla ozařována pod UV - lampou 25 minut. Výsledná absorbance byla vyhodnocena na spektrofotometru.

Souběžně byl prováděn srovnávací pokus se vzorky neplazmovanými.

Výsledky:

Původní roztok Oranže 2 : A = 0,600		
PES	Plazma (3 minuty)	Bez úpravy plazmou
Fixační roztok zředěný	A = 0,546 PDB = 9	A = 0,595 PDB = 0,8
Fixační roztok koncentrovaný	A = 0,497 PDB = 17,2	A = 0,373 PDB = 37,8

Slepý pokus

U polyesterové tkaniny byl proveden slepý pokus. Vzorek upravený plazmou a nanesenou vrstvou fixačního roztoku byl sušen v závěsu při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin a zafixován v závěsu při 220 °C po dobu 15 minut. Takto upravený

vzorek tkaniny byl umístěn do Petriho misky a doplněn 20 ml standardního roztoku Oranže 2. Vzorek byl takto ponechán 25 minut, ale bez přístupu světla a UV záření.

Výsledky

Fixační roztok zředěný A = 0,594, PDB = 1

Fixační roztok koncentrovaný A = 0,510, PDB = 15

Vyhodnocení

U zředěného fixačního roztoku se výsledek neprojevil tak znatelně, aby ho bylo možné s jistotou posoudit. U tohoto typu roztoku by byla vhodnější delší doba ozařování, aby rozdíly byly větší a tak výsledky se daly lépe posuzovat.

U koncentrovaného fixačního roztoku byly rozdíly mnohem znatelnější a tak se potvrdil předpokládaný výsledek a to ten, že plazma narušuje strukturu vlákna a tak dochází k lepšímu proniknutí roztoku dovnitř vlákna a tím dochází ke zlepšení fotokatalytického účinku.

Slepý pokus dokázal že vliv plazmy se projeví pouze při ozařování UV zářením.

4.4.3.2 Testování na bavlněné tkanině

Materiál byl upraven plasmou po dobu 5 minut. Poté se na vzorek tkaniny nanese fixační roztok. Toto testování bylo prováděno se dvěma různými fixačními roztoky. Koncentrovaným (25 g Ti25 a 0,5 g TiO₂) a zředěným (10 g Ti25, 15 g izopropylalkohol, 0,3 g TiO₂). V plastovém kalíšku bylo injekční stříkačkou dávkováno takové množství vzorku na textilií, aby bylo viditelné pokrytí celého povrchu. Poté byl vzorek textilie ponechán samovolnému sušení v závěsu po dobu 24 hodin a fixován v závěsu při 220°C po dobu 15 minut. Poté byl umístěn do Petriho misky a doplněn 20 ml roztoku Oranže 2. Miska byla ozařována pod UV - lampou 25 minut. Výsledná absorbance byla vyhodnocena na spektrofotometru.

Souběžně byl prováděn srovnávací pokus se vzorky neplazmovanými.

Výsledky

Původní absorbance barviva $A = 0,600$		
BAVLNA	Plazma (3 minuty)	Bez úpravy plazmou
Fixační roztok zředěný	$A = 0,500$ $PDB = 16,7$	$A = 0,512$ $PDB = 14,7$
Fixační roztok koncentrovaný	$A = 0,285$ $PDB = 52,5$	$A = 0,420$ $PDB = 30$

Vyhodnocení

U zředěného fixačního roztoku se výsledek neprojevil tak zřetelně, aby ho bylo možné s jistotou posoudit. U tohoto typu roztoku by byla vhodnější delší doba ozařování, aby rozdíly byly větší a tak výsledky se daly lépe posuzovat.

U koncentrovaného fixačního roztoku byly rozdíly mnohem zřetelnější a tak se potvrdil předpokládaný výsledek a to ten, že plazma narušuje strukturu vlákna a tak dochází k lepšímu proniknutí roztoku dovnitř vlákna a tím dochází ke zlepšení fotokatalytického účinku. U bavlny se předpokládaný výsledek projevil více než u polyesteru, ale bavlna byla hodně poškozena vlivem fixační teploty.

4.5 Testování na nakloněné textilii

4.6 Testování na vodorovné textilii

4.7 Testování fotokatalytické aktivity na různých materiálech

K této sérii pokusů byla použita viskóзовá textilie, polypropylenová textilie, polyesterová a skleněná. Na jednotlivé textilie byl nanesen fixační roztok. Testování probíhalo s fixačním roztokem koncentrovaným, který byl připraven z 25 g Ti25 a 0,5 g TiO₂, i se zředěným, který byl připraven z 10 g Ti25, 15 g izopropanolu a 0,3 g TiO₂. Do plastového kalíšku byla ponořena textilie a byla opět vytažena. Textilie byla ponechána samovolnému sušení v závěsu při laboratorních podmínkách po dobu 24 hodin a fixována v závěsu při 220 °C po dobu 15 minut. Poté byla umístěna do Petriho misky a doplněna 20 ml roztoku Oranže 2. Miska byla ozařována pod UV-lampou 30 minut. Výsledná absorbance byla vyhodnocena na spektrofotometru.

Výsledky

Původní absorbance barviva A = 0,600				
	Skleněná textilie	Viskóзовá textilie	Polypropylenová textilie	Polyesterová textilie
Zředěný roztok	A = 0,554 PDB = 7,7	A = 0,551 PDB = 8,2	A = 0,500 PDB = 16,7	A = 0,455 PDB = 24,2
Koncentrovaný roztok	A = 0,405 PDB = 32,5	A = 0,480 PDB = 20	A = 0,425 PDB = 29,2	A = 0,268 PDB = 55,3

Vyhodnocení

V této sérii pokusů bylo zjištěno, že pro použití textilií při fotokatalytických účelech je nejvýhodnější polyesterová tkanina a to z hned z několika důvodů. PDB bylo postatně větší než u ostatních textilií, polyesterová tkanina je dostupná a snáší fixační teploty 220 °C. Viskóзовá textilie nevydržela vysoké fixační teploty a došlo k velké degradaci vláken. V konečném testování nebylo dosaženo příliš výhodných výsledků. Polypropylenová tkanina také nevydrží teploty 220 °C a proto byla fixována pouze při 130 °C. Takováto fixace ale nebyla úspěšná a roztok na textilii nedržel a vypíral se. Skleněná textilie vydržela vysoké teploty fixace, vzorek se nevypíral a

dosažené výsledky jsou také příznivé. Ale komerční dostupnost skleněných textilií je velice malá. Testování na skleněné textilii je tak pouze orientační.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo otestovat fotokatalytickou aktivitu předloženého vzorku TiO_2 (AVO1). Pomocí různých testačních uspořádání byla tato fotokatalytická aktivita potvrzena.

Pomocí fixačního roztoku $\text{Ti}25$ byl tento vzorek zafixován na textilií (normovanou polyesterovou tkaninu) termofixačně.

Testování probíhalo na standardním roztoku barviva Oranž 2, kde byl sledován pokles absorbance (procento degradace barviva) za přítomnosti vzorku TiO_2 a při ozařování UV zářením.

Pro testování fotokatalytického účinku textilií byla používána tři testační uspořádání. Většina pokusů probíhala na Petriho misce. Pro zlepšení testů byla sestavena speciální zařízení na testování fotokatalytického účinku textilie, přes kterou bylo kontinuálně protékal (byl prosáván) roztok barviva a celé zařízení bylo umístěno pod zdroj UV záření. Další zařízení založené na nakloněné rovině, kde přes testovanou textilií kontinuálně protékal roztok barviva. Perspektivní výsledky byly zjištěny na zařízení vodorovném s kontinuálním průtokem roztoku barviva, jelikož výsledky byly reprodukovatelnější a manipulace snadnější než u pokusů s nakloněnou rovinou a Petriho miskou. Prosáváním vodorovnou textilií se zajistilo stejnoměrné smočení textilie a tím se docílilo přesně definovaného proudění roztoku barviva. Díky vodorovnému uspořádání byla zajištěna přesně definovaná vzdálenost od zdroje UV záření. Objem testovaného barviva byl mnohem větší, ale fotokatalytický účinek byl téměř shodný.

Jako textilní substrát byla zvolena polyesterová tkanina. Výběr substrátu je omezený, protože je zde potřeba vysoká teplota fixace a z textilních substrátů, které odolají tak vysoké teplotě a příliš se nedegradují je polyesterová tkanina nejdostupnější.

Optimální doba fixace byla stanovena na 15 minut při 220 °C. Po fixování v tomto čase nedocházelo k vypírání vzorku z textilie a nedocházelo ani k degradaci vláken.

V průběhu pokusů bylo také zjištěno, že fotokatalytický účinek není přímo závislý na množství vzorku TiO_2 , při různých množstvích byl fotokatalytický účinek

téměř stejný. Limitujícím faktorem je zde spíše proudění roztoku barviva v soustavě a tok UV záření.

Dále bylo zjištěno, že tentýž textilní substrát se vzorkem TiO_2 lze cyklicky (několikanásobně) testovat. I po několika testovacích cyklech byl fotokatalytický účinek prakticky totožný.

Fotokatalýza (rozklad organických látek pomocí světelného zdroje urychlený katalyzátorem) je moderní a perspektivní metoda. Energie, která do reakce vstupuje je volně dostupná a rozklad je velice účinný. Tato metoda může mít využití ve všech oblastech lidského života. Největší význam bude mít v ekologii při čištění vody, nebo vzduchu. Pokud by se našly metody, kde by se fotokatalytický účinek projevil i ve viditelné části spektra mohlo by dojít k výraznějšímu používání materiálů s fotokatalytickým účinkem a tím i k výraznějšímu zlepšení života na Zemi.

6 ZDROJE INFORMACÍ

- [1] Photocatalysis, Chemical Engineering Science 2001, vol. 56, str. 1561–1570
- [2] L.R. Skubal, N.K. Meshkov; Reduction and removal of mercury from water using arginine-modified
- [3] Dostupné z internetu: <http://www.vzc.upce.cz/program-details>
- [4] KRONOS, INC. KRONOS, Titanox and KRONOS design, 1996
- [5] Cornu C. J. G.: Photocatalysis under periodic illumination, California Institute of Technology Pasadena, California 2002
- [6] Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S: Journal of Physical and Chemistry B vol. 101, str. 3746, 1997.
- [7] Dostupné z internetu: <http://www.czechdesign.cz>- Jan Grégr
- [8] Čeppan M., Mikula M., Fiala R., Brezová V., Blažková A., Panák J.: A study of photoelectrochemical deposition of organic layers on sol-gel TiO₂ surfaces. Chem. Papers ,No. 4, str. 193–197, 1997
- [9] Hilmi A., Luong J. H. T., Nguyen A.–L.: Utilization of TiO₂ deposited on glass plates for removal of metals from aqueous wastes. Chemosphere 38, No. 4, str. 865–874, 1999.
- [10] Katalog firmy PRECHEZA a.s. pro výrobek PRETIOX
- [11] Dostupné z internetu: <http://www.solgel.com/educational/educframe>
- [12] University of Colorado, Mineral Structure and Property Data
- [13] Dostupné z internetu: <http://www.azom.com>- Titania dioxide
- [14] Sabin F. a ost.: J. Photochem. Photobiol. A 63 (1), str. 99-106, 1992
- [15] Berlan J., Mason T.J.: Ultrasonics 30, str. 203, 1992

[16] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: TiO₂ Fotokatalýza, základy aplikace, Praha, Silikátový svaz 2002

[17] Dostupné z internetu: <http://www.koltex.cz/titanc2.htm>